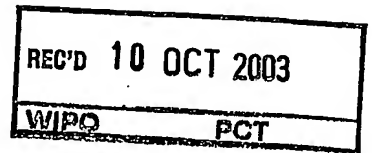


Rec'd PGT/PTO 28 JAN 2005

PCT/JPO3/09511

22.08.03

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年 8月28日

出願番号  
Application Number: 特願2002-249644  
[ST. 10/C]: [JP 2002-249644]

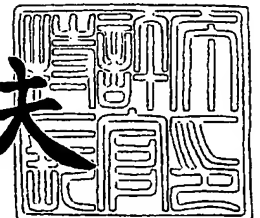
出願人  
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】	特許願
【整理番号】	R6747
【提出日】	平成14年 8月28日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	H01M 8/00
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真1 0 0 6 番地 松下電器産業株式 会社内
【氏名】	尾▲崎▼ 祐介
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真1 0 0 6 番地 松下電器産業株式 会社内
【氏名】	小林 美穂
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真1 0 0 6 番地 松下電器産業株式 会社内
【氏名】	上山 康博
【特許出願人】	
【識別番号】	000005821
【氏名又は名称】	松下電器産業株式会社
【代理人】	
【識別番号】	110000040
【氏名又は名称】	特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
【代表者】	池内 寛幸
【電話番号】	06-6135-6051
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	139757
【納付金額】	21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0108331

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池用膜電極接合体とその製造方法および燃料電池用高分子電解質塗料ならびに高分子電解質型燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 第 1 の触媒と水素イオン伝導性を有する樹脂とを含む第 1 の塗料を基材上に塗布して第 1 の層を形成する第 1 の工程と、

水素イオン伝導性を有する樹脂を含む第 2 の塗料を前記第 1 の層上に塗布して第 2 の層を形成する第 2 の工程と、

前記第 2 の層の乾燥前に、第 2 の触媒と水素イオン伝導性を有する樹脂と溶剤とを含む第 3 の塗料を前記第 2 の層上に塗布して第 3 の層を形成し、第 1 の層と第 2 の層と第 3 の層とを含む積層体を作製する第 3 の工程とを含み、

前記溶剤が、1 気圧下における沸点が 1 2 0 ℃ 以上である有機溶媒を 4 0 重量 % 以上の割合で含むことを特徴とする燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項 2】 第 1 の触媒と水素イオン伝導性を有する樹脂とを含む第 1 の塗料を基材上に塗布して第 1 の層を形成する第 1 の工程と、

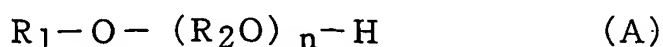
水素イオン伝導性を有する樹脂を含む第 2 の塗料を前記第 1 の層上に塗布して第 2 の層を形成する第 2 の工程と、

前記第 2 の層の乾燥前に、第 2 の触媒と水素イオン伝導性を有する樹脂と溶剤とを含む第 3 の塗料を前記第 2 の層上に塗布して第 3 の層を形成し、第 1 の層と第 2 の層と第 3 の層とを含む積層体を作製する第 3 の工程とを含み、

前記溶剤が、2 0 ℃ における飽和蒸気圧が 1 . 0 6 k P a ( 8 m m H g ) 以下である有機溶媒を 4 0 重量 % 以上の割合で含むことを特徴とする燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項 3】 前記溶剤が、2 0 ℃ における飽和蒸気圧が 0 . 2 0 k P a ( 1 . 5 m m H g ) 以下である有機溶媒を含む請求項 2 に記載の燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項 4】 前記有機溶媒が、以下に示す一般式 ( A ) で示される化合物を含む請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の燃料電池用膜電極接合体の製造方法。



ただし、前記一般式 (A) において、

$R_1$  は、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $C_3H_7$  および  $C_4H_9$  から選ばれる 1 つの官能基であり

$R_2$  は、 $C_2H_4$  および  $C_3H_6$  から選ばれる 1 つの官能基であり、

$n$  は、1、2 および 3 から選ばれる 1 つの整数である。

【請求項 5】 第 1 の触媒と水素イオン伝導性を有する樹脂とを含む第 1 の塗料を基材上に塗布して第 1 の層を形成する第 1 の工程と、

水素イオン伝導性を有する樹脂を含む第 2 の塗料を前記第 1 の層上に塗布して第 2 の層を形成する第 2 の工程と、

第 2 の触媒と水素イオン伝導性を有する樹脂と溶剤とを含む第 3 の塗料を前記第 2 の層上に塗布して第 3 の層を形成し、第 1 の層と第 2 の層と第 3 の層とを含む積層体を作製する第 3 の工程とを含み、

前記第 2 の塗料がゲル化剤を含むことを特徴とする燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項 6】 前記ゲル化剤が、感温性ゲル化剤である請求項 5 に記載の燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項 7】 前記第 2 の塗料が、前記ゲル化剤を 33 重量%以下の割合で含む請求項 5 または 6 に記載の燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項 8】 前記第 2 の塗料が、増粘剤を 33 重量%以下の割合で含む請求項 1～7 のいずれかに記載の燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項 9】 温度  $25^{\circ}C$ 、せん断速度  $1\text{ s}^{-1}$  における前記第 2 の塗料の粘度  $\eta_1$  と、温度  $25^{\circ}C$ 、せん断速度  $1\text{ s}^{-1}$  における前記第 3 の塗料の粘度  $\eta_2$  とが以下の式に示す関係を満たす請求項 1～8 のいずれかに記載の燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

$$1/25 \leq \eta_1 / \eta_2 \leq 25$$

ただし、上記式において、 $\eta_1 > 0$ 、 $\eta_2 > 0$  である。

【請求項 10】 前記  $\eta_1$  と前記  $\eta_2$  とが、 $\eta_1 > \eta_2$  の関係を満たす請求項 9 に記載の燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項 11】 前記第 2 の触媒が、貴金属を担持した固形物であり、

前記第 3 の塗料が、前記第 2 の触媒と、前記溶剤の少なくとも 1 つの成分である第 1 の溶媒とを、前記第 2 の触媒の割合が 2 0 重量 % 以上の状態で混練する工程を含む工程によって得た塗料である請求項 1 ～ 1 0 のいずれかに記載の燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項 1 2】 前記第 1 の溶媒が、前記溶剤の成分の中で、前記第 2 の触媒に対して最も親和性の高い溶媒である請求項 1 1 に記載の燃料電池膜電極接合体の製造方法。

【請求項 1 3】 前記基材が連続して移送され、前記第 1 の工程、前記第 2 の工程および前記第 3 の工程が順次行われる請求項 1 ～ 1 2 のいずれかに記載の燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項 1 4】 請求項 1 ～ 1 3 のいずれかに記載の燃料電池用膜電極接合体の製造方法によって得た燃料電池用膜電極接合体と、前記燃料電池用膜電極接合体に反応ガスを供給するセパレータとを備えたことを特徴とする高分子電解質型燃料電池。

【請求項 1 5】 水素イオン伝導性を有する樹脂と、前記樹脂を溶解する第 2 の溶媒と、ゲル化剤とを含むことを特徴とする燃料電池用高分子電解質塗料。

【請求項 1 6】 前記ゲル化剤が、感温性ゲル化剤である請求項 1 5 に記載の燃料電池用高分子電解質塗料。

【請求項 1 7】 前記ゲル化剤を、3 3 重量 % 以下の割合で含む請求項 1 5 または 1 6 に記載の燃料電池用高分子電解質塗料。

【請求項 1 8】 水素イオン伝導性を有する高分子電解質層を介して、一対の触媒層が積層された燃料電池用膜電極接合体であって、

前記高分子電解質層が多孔質であることを特徴とする燃料電池用膜電極接合体。

【請求項 1 9】 請求項 1 8 に記載の燃料電池用膜電極接合体と、前記燃料電池用膜電極接合体に反応ガスを供給するセパレータとを備えたことを特徴とする高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、燃料電池用膜電極接合体とその製造方法、および燃料電池用高分子電解質塗料、ならびに高分子電解質型燃料電池に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

高分子電解質型燃料電池（PEFC）は、水素を含んだ燃料ガスと、空気など、酸素を含んだ酸化剤ガスとを電気化学的に反応させることで、電力と熱とを同時に発生させることができる。燃料ガスと酸化剤ガスとを併せて、反応ガスともいう。

**【0003】**

PEFCは、電解質として高分子電解質膜を使用した燃料電池であり、上記高分子電解質膜は、水素イオンを選択的に伝導する。また、PEFCは、上記高分子電解質膜を介して一对の電極が積層された構造を含む接合体を備えている。このような、高分子電解質膜と一对の電極とを含む接合体を、膜電極接合体（MEA）と呼ぶ。MEA中の上記電極には、電気化学反応を進行させるための触媒を含んだ触媒層が含まれている。上記触媒層は、高分子電解質膜に接触していればよい。

**【0004】**

現在、電極として、触媒層とガス拡散層とを含む多孔質電極が広く用いられている。上記触媒層には、貴金属を担持したカーボン粉末を主成分とする触媒が主に用いられている。また、上記ガス拡散層には、導電性と、反応ガスに対する通気性とを有しているカーボンペーパーなどが主に用いられている。

**【0005】**

実際の電池では、上記MEAの両面に、ガス流路が設けられた、導電性を有するセパレータが配置される。上記セパレータは、反応ガスをMEAに供給し、電池反応によって生成した生成ガスや余剰な反応ガスを運び去る役割を担う。このような、MEAと一对のセパレータとからなる構造体を、単セルと呼ぶ。

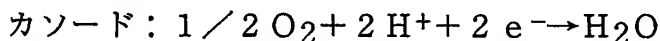
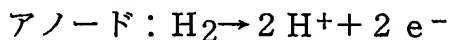
**【0006】**

上記のようにして得た単セル複数個を積層すると、積層数に応じて数ボルトか

ら数百ボルトの電圧を出力する積層電池が得られる。このような積層電池を、燃料電池スタック（あるいは一般に、燃料電池）と呼ぶ。

#### 【0007】

MEAの燃料極（アノード）および酸化剤極（カソード）では、それぞれ、以下の反応式に示す反応が生じる。



#### 【0008】

アノードで発生した電子は、外部回路を通じてカソードへ移動する。それと同時に、アノードで発生した水素イオンは、高分子電解質膜を介してカソードへ移動し、発電が行われる。

#### 【0009】

従来、上記したような多孔質電極を含むMEAは、以下のように作製されてきた。まず、触媒に、溶剤と、結合剤となる樹脂などを混合して触媒塗料を作製する。次に、ガス拡散層、例えば、撥水処理を施したカーボンペーパーなどに上記触媒塗料を塗布して乾燥させ、触媒層を形成して多孔質電極を作製する。続いて、上記のように作製した多孔質電極を高分子電解質膜の両面から熱プレスなどにより接着し（熱プレス法）、MEAが完成する。

#### 【0010】

また、その他、高分子電解質膜の表面に触媒塗料を塗布して乾燥させ、触媒層を直接形成する方法や、フィルムなどの基材上に触媒層をあらかじめ作製しておき、高分子電解質膜に転写する方法（転写法）などがあげられる。

#### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記従来の方法では、以下のような問題が起きる可能性があった。

#### 【0012】

1. 高分子電解質層および／または触媒層の各層を個別に作製した後にプレスなどを行う場合、工程数が多く、MEAの生産性を上げることが難しい。
2. MEA各層の接着を、各層を作製した後に行う場合、触媒層と高分子電解



質膜との接着には微妙な調整が要求され、両者の界面に微小な隙間が生じるなど、触媒層と高分子電解質膜とが分離することがあった。このようなMEAを用いた場合、電池の性能を十分に発揮することができない。

3. 触媒塗料を高分子電解質膜の表面に直接塗布する場合、高分子電解質膜の機械的強度が一般的に小さい点や、高分子電解質膜が触媒塗料に含まれる溶剤成分によって溶解したり、膨潤したりする点などが問題となり、良好なMEAが得られないことがあった。この場合、高分子電解質膜を挟んだ触媒層同士が短絡し、リークなどの原因となる可能性がある。

#### 【0013】

上記した問題を解決する方法として、基材上に、触媒塗料、高分子電解質塗料、触媒塗料を順に、ほぼ同時に塗布、積層する「同時塗布工法」が開発されている。同時塗布工法では、各塗料からなる層（塗料層）の乾燥前に次の塗料が塗布され、積層後にまとめて乾燥処理されるため、乾燥後の触媒層および高分子電解質層について各層間の分離がおきにくい。また、工程数を減らすことが可能で、さらに基材を連続して移送すればMEAの連続生産も可能となり、生産性を向上させることができる。

#### 【0014】

しかし、上記同時塗布工法では、最上層となる触媒層（高分子電解質層上に形成される触媒層）の表面に大きな亀裂が生じる可能性がある。原因として、乾燥時における触媒塗料層の体積収縮が、下層である高分子電解質塗料層の流動性の影響を受け、乾燥後の触媒層表面の大きな亀裂に発展する機構などが考えられる。触媒層表面に大きな亀裂が発生した場合、触媒層の触媒密度が小さくなったり、亀裂の部分から触媒層が欠落したりすることで、電池の放電率やサイクル寿命特性が低下することがある。

#### 【0015】

##### 【課題を解決するための手段】

そこで本発明では、

1. 高分子電解質塗料層の乾燥前に、高分子電解質塗料層上に触媒層となる触媒塗料を塗布する場合、上記触媒塗料に含まれる溶剤に着目する

## 2. 高分子電解質塗料への添加物に着目する

ことなどにより上記課題の解決を図る。

### 【0016】

本発明の燃料電池用膜電極接合体の製造方法は、第1の触媒と水素イオン伝導性を有する樹脂とを含む第1の塗料を基材上に塗布して第1の層を形成する第1の工程と、水素イオン伝導性を有する樹脂を含む第2の塗料を前記第1の層上に塗布して第2の層を形成する第2の工程と、前記第2の層の乾燥前に、第2の触媒と水素イオン伝導性を有する樹脂と溶剤とを含む第3の塗料を前記第2の層上に塗布して第3の層を形成し、第1の層と第2の層と第3の層とを含む積層体を作製する第3の工程とを含み、前記溶剤が、1気圧下における沸点が120℃以上である有機溶媒を40重量%以上の割合で含むことを特徴としている。

### 【0017】

また、本発明の燃料電池用膜電極接合体の製造方法は、第1の触媒と水素イオン伝導性を有する樹脂とを含む第1の塗料を基材上に塗布して第1の層を形成する第1の工程と、水素イオン伝導性を有する樹脂を含む第2の塗料を前記第1の層上に塗布して第2の層を形成する第2の工程と、前記第2の層の乾燥前に、第2の触媒と水素イオン伝導性を有する樹脂と溶剤とを含む第3の塗料を前記第2の層上に塗布して第3の層を形成し、第1の層と第2の層と第3の層とを含む積層体を作製する第3の工程とを含み、前記溶剤が、20℃における飽和蒸気圧が1.06kPa（8mmHg）以下である有機溶媒を40重量%以上の割合で含むことを特徴としてもよい。

### 【0018】

また、本発明の燃料電池用膜電極接合体の製造方法は、第1の触媒と水素イオン伝導性を有する樹脂とを含む第1の塗料を基材上に塗布して第1の層を形成する第1の工程と、水素イオン伝導性を有する樹脂を含む第2の塗料を前記第1の層上に塗布して第2の層を形成する第2の工程と、第2の触媒と水素イオン伝導性を有する樹脂と溶剤とを含む第3の塗料を前記第2の層上に塗布して第3の層を形成し、第1の層と第2の層と第3の層とを含む積層体を作製する第3の工程とを含み、前記第2の塗料がゲル化剤を含むことを特徴としている。

## 【 0 0 1 9 】

上記のような製造方法とすることで、触媒層における亀裂や、触媒層と高分子電解質層間の分離などの構造的な欠陥が少ない、発電特性の安定したMEAを得ることができる。

## 【 0 0 2 0 】

本発明の高分子電解質型燃料電池は、上記いずれかに記載の燃料電池用膜電極接合体の製造方法によって得た燃料電池用膜電極接合体と、前記燃料電池用膜電極接合体に反応ガスを供給するセパレータとを備えたことを特徴としている。

## 【 0 0 2 1 】

上記のような燃料電池とすることで、電池の放電率および寿命特性がより改善された燃料電池を得ることができる。

## 【 0 0 2 2 】

本発明の高分子電解質塗料は、水素イオン伝導性を有する樹脂と、前記樹脂を溶解する第2の溶媒と、ゲル化剤とを含むことを特徴としている。

## 【 0 0 2 3 】

上記のような高分子電解質塗料とすることで、触媒層における亀裂や、触媒層と高分子電解質層間の分離などの構造的な欠陥が少ない、発電特性の安定したMEAを得ることができる。

## 【 0 0 2 4 】

本発明の燃料電池用膜電極接合体は、水素イオン伝導性を有する高分子電解質層を介して、一对の触媒層が積層された燃料電池用膜電極接合体であって、前記高分子電解質層が多孔質であることを特徴としている。

## 【 0 0 2 5 】

また、本発明の高分子電解質型燃料電池は、上記に記載の燃料電池用膜電極接合体と、前記燃料電池用膜電極接合体に反応ガスを供給するセパレータとを備えたことを特徴としている。

## 【 0 0 2 6 】

上記のような燃料電池とすることで、電池の放電率および寿命特性がより改善された燃料電池を得ることができる。

## 【 0 0 2 7 】

## 【発明の実施の形態】

## (実施の形態 1)

図 1 は、本発明における M E A の製造方法の一例を示す工程模式図である。図 1 に示す例では、帯状の基材 1 が連続して移送されており、基材 1 上に触媒塗料 2、高分子電解質塗料 3 および触媒塗料 4 が、順に、塗布されている。触媒塗料 2、高分子電解質塗料 3 および触媒塗料 4 の塗布は、それぞれ塗布装置 5 1、5 2 および 5 3 によって行われる。

## 【 0 0 2 8 】

また、図 1 に示す例では、高分子電解質塗料 3 が触媒塗料層 2 1 上に塗布されており、高分子電解質塗料層 3 1 の乾燥前に、触媒塗料 4 が高分子電解質塗料層 3 1 上に塗布されている。なお、本明細書における「乾燥前」とは、高分子電解質塗料層 3 1 において、高分子電解質の濃度が約 3 0 重量%以下の状態を意味している。その後、各塗料層は乾燥装置 5 4 によって乾燥され、基材 1 を除去すれば、触媒層 2 2、高分子電解質層 3 2 および触媒層 4 2 が積層した構造を含む M E A を得ることができる。

## 【 0 0 2 9 】

本実施の形態に示す製造方法によれば、M E A を構成する各層を、基材上に順に塗布することによって形成するため、各層それぞれを個別に作製する工程や、作製した各層を転写したり、熱プレスしたりする工程などが不要となる。そのため、工数を削減することができ、より M E A の生産性を向上させることができる。

## 【 0 0 3 0 】

また、各層を個別に作製し、その後、転写法や熱プレス法などを用いて M E A を作製した場合に比べて、M E A を構成する触媒層と高分子電解質層との接着性に優れており、界面における分離や脱落を抑制することができる。

## 【 0 0 3 1 】

さらに、高分子電解質塗料層 3 1 の乾燥前に、触媒塗料 4 を高分子電解質塗料層 3 1 上に塗布するため、触媒塗料を高分子電解質膜上に直接塗布する場合のよ

うに、高分子電解質膜の機械的強度不足や、触媒塗料に含まれる溶剤による高分子電解質膜の溶解、膨潤などに起因する問題が抑制され、構造上の欠陥の少ない、発電特性の安定したMEAを得ることができる。

#### 【0032】

ここで、高分子電解質塗料層31上に塗布される触媒塗料4の溶剤として、1気圧下における沸点が120℃以上である有機溶媒を40重量%以上の割合で含む溶剤を用いればよい。

#### 【0033】

また、触媒塗料4の溶剤として、20℃における飽和蒸気圧が1.06kPa（8mmHg）以下である有機溶媒を40重量%以上の割合で含む溶剤を用いてもよい。なかでも、20℃における飽和蒸気圧が0.20kPa（1.5mmHg）以下である有機溶媒を含むことが好ましい。

#### 【0034】

上記のような触媒塗料4とすることで、従来の同時塗工方法よりも、最上層となる触媒層（高分子電解質層上に形成される触媒層）の表面に生じる亀裂を抑制することができ、より構造上の欠陥の少ない、発電特性の安定したMEAを得ることができる。このため、上記MEAを用いれば、電池の放電率や寿命特性がより向上した燃料電池を得ることができる。

#### 【0035】

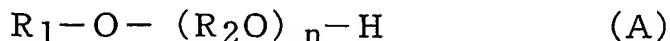
上記のような触媒塗料4を用いれば、触媒塗料層41の乾燥速度は従来のものよりも小さくなる。そのため、触媒塗料層41が乾燥する速度に対し、触媒塗料4自身の流動性により触媒塗料層41表面が平滑化（レベリング）される速度の方が相対的に大きくなり、亀裂の発生が抑制されると考えられる。

#### 【0036】

なお、触媒塗料4だけでなく、高分子電解質塗料3および／または基材上に塗布される触媒塗料2が上記溶剤を含んでいても構わない。また、触媒塗料4は、アノード触媒塗料であってもカソード触媒塗料であっても構わない。ただし、触媒塗料4および触媒塗料2は、一方がアノード触媒塗料であれば、他方はカソード触媒塗料となる。

【0037】

また、上記有機溶媒が、以下に示す一般式 (A) で示される化合物を含むことが好ましい。



ただし、上記の一般式 (A) において、 $R_1$  は、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $C_3H_7$  および  $C_4H_9$  から選ばれる 1 つの官能基であり、 $R_2$  は、 $C_2H_4$  および  $C_3H_6$  から選ばれる 1 つの官能基であり、 $n$  は、1、2 および 3 から選ばれる 1 つの整数である。

【0038】

上記一般式 (A) で示される多価アルコール誘導体は、エステル官能基やアミド官能基などの加水分解性の官能基が含まれておらず、塗料中での安定性に優れている。また、特に、触媒塗料中に酸性度の強い材料 (結合剤など) が含まれる場合に、塗料性状の安定化に効果がある。

【0039】

上記一般式 (A) で示される有機溶媒としては、例えば、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール- $n$ -プロピルエーテル、ジプロピレングリコール- $n$ -プロピルエーテル、プロピレングリコール- $n$ -ブチルエーテル、ジプロピレングリコール- $n$ -ブチルエーテル、トリプロピレングリコール- $n$ -ブチルエーテルなどを、単独もしくは混合して用いることができる。

【0040】

その他、 $20^\circ\text{C}$  における飽和蒸気圧が  $0.20\text{ kPa}$  ( $1.5\text{ mmHg}$ ) 以下である有機溶媒として、プロピレングリコールジアセテートなどを用いることができる。

【0041】

また、温度  $25^\circ\text{C}$ 、せん断速度  $1\text{ s}^{-1}$  における高分子電解質塗料 3 の粘度  $\eta_1$  と、温度  $25^\circ\text{C}$ 、せん断速度  $1\text{ s}^{-1}$  における触媒塗料 4 の粘度  $\eta_2$  とが以下の式 (1) に示す関係を満たすことが好ましい。

$$1/25 \leq \eta_1 / \eta_2 \leq 25 \quad (\eta_1 > 0, \eta_2 > 0) \quad (1)$$

## 【 0 0 4 2 】

高分子電解質塗料 3 と触媒塗料 4 とが上記関係を満たす場合、低せん断速度領域における、高分子電解質塗料 3 と触媒塗料 4 との粘度差が小さくなるため、高分子電解質塗料層 3 1 の流動性に起因した触媒層 4 2 形成時の亀裂発生を抑制することができる。

## 【 0 0 4 3 】

また、なかでも、 $\eta_1 > \eta_2$  の関係を満たすことが特に好ましい。この場合、高分子電解質塗料層 3 1 の流動性がさらに小さくなるため、触媒層 4 2 形成時の亀裂発生を抑制する効果がより大きくなる。

## 【 0 0 4 4 】

なお、高分子電解質塗料層 3 1 の塗布はバッチ工程によっても行うことができる。また、触媒塗料層 4 1 の塗布についても、高分子電解質塗料層 3 1 が乾燥する前であれば、バッチ工程により行うことができる。しかし、特に、図 1 に示す例のように、連続して移送される帯状の基材上に各塗料を続けて塗工する場合に、より生産性の向上を実現することができる。

## 【 0 0 4 5 】

また、塗布装置は、図 1 に示すように、各塗料ごとに必ずしも 1 台が必要なわけではなく、複数の塗料の塗布を行う塗布装置を用いることもできる。塗布装置の一例を、図 2 に示す。

## 【 0 0 4 6 】

図 2 に示す例では、塗布装置 5 5 によって、連続して移送される基材 1 上に、触媒塗料 2、高分子電解質塗料 3 および触媒塗料 4 をほぼ同時に、続けて塗布することで、触媒塗料層 2 1、高分子電解質塗料層 3 1 および触媒塗料層 4 1 を基材 1 上に積層している。このとき、高分子電解質塗料層 3 1 の乾燥前に、触媒塗料 4 が高分子電解質塗料層 3 1 上に塗布されることになる。

## 【 0 0 4 7 】

次に、触媒塗料および高分子電解質塗料について説明する。

## 【 0 0 4 8 】

高分子電解質塗料は、水素イオン伝導性を有する樹脂を含むものであればよい

。上記樹脂としては、例えば、パーフルオロエチレンスルホン酸系樹脂、エチレンスルホン酸系樹脂を部分フッ素化した樹脂、炭化水素系樹脂などを用いることができる。なかでも、パーフルオロエチレンスルホン酸などのパーフルオロ系樹脂を用いることが好ましい。

#### 【0049】

また、高分子電解質塗料に用いる溶媒としては、上記水素イオン伝導性を有する樹脂を溶解できるものであればよいが、塗布工程、乾燥工程の容易さから、水、エタノール、1-プロパノールなどを用いることが好ましい。高分子電解質塗料における樹脂の含有量は、20重量%～30重量%の範囲が好ましく、22重量%～26重量%の範囲が特に好ましい。表面に適度な多孔性を備えた高分子電解質層となり、得られるMEAの特性が向上する。

#### 【0050】

また、高分子電解質塗料が増粘剤を含むことが好ましい。増粘剤を含むことにより、高分子電解質塗料層の流動性がさらに小さくなるため、高分子電解質層上の触媒層形成時の亀裂発生を抑制する効果がより大きくなる。

#### 【0051】

増粘剤は、高分子電解質塗料の33重量%以下の割合が好ましい。この範囲では、高分子電解質層としての水素イオン伝導特性の劣化を抑制することができる。増粘剤としては、例えば、エチルセルロース、ポリビニルアルコールなどを用いることができる。また、なかでも10重量%～33重量%の範囲で高分子電解質塗料に増粘剤が含まれることが特に好ましい。

#### 【0052】

触媒塗料は、上記電気化学反応を進行させる導電性の触媒を含んでいるものであればよい。塗料として良好な特性を得るために、上記触媒には粉末状のものをを用いることが好ましい。上記触媒として、例えば、貴金属を担持したカーボン粉末を用いることができる。

#### 【0053】

貴金属を担持したカーボン粉末を用いる場合、貴金属としては、白金などを用いることができる。なお、塗布後にアノード触媒層とする場合で、アノードに純



水素ではなくCOを含むリフォーミングガスなどを用いる場合は、さらにルテニウムなどを含むことが好ましい。

#### 【0054】

また、カーボン粉末としては、ケッチェンブラック、アセチレンブラックなどの導電性カーボンブラックを用いることができる。その平均粒径は、100nm～500nmの範囲であることが好ましい。

#### 【0055】

触媒塗料に用いる溶剤としては、水、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、メチレングリコール、プロピレングリコール、メチルエチルケトン、アセトン、トルエン、キシレンなどの溶媒を、単独または混合して用いることができる。溶剤の添加量は、カーボン粉末100重量部に対して、10重量部～400重量部の範囲が好ましい。

#### 【0056】

また、触媒塗料には、水素イオン伝導性を有する樹脂を含むことが好ましい。なかでも、フッ素系樹脂が特に好ましい。水素イオン伝導性を有するフッ素系樹脂としては、ポリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、パーフルオロエチレンスルホン酸、ポリフルオロエチレンーパーフルオロエチレンスルホン酸共重合体などを、単独または複数の樹脂を混合して用いることができる。

#### 【0057】

その他、触媒塗料中には、結合剤、分散剤、増粘剤などを必要に応じてさらに加えることができる。

#### 【0058】

触媒塗料の固形分濃度は、7重量%～20重量%の範囲で調整することが好ましく、12重量%～17重量%の範囲で調整することが特に好ましい。触媒塗料においても、各塗料層が混在することなく、高品質のMEAを得ることができる。

#### 【0059】

触媒塗料の製造方法は、例えば、以下のような方法を用いればよい。

**【0060】**

まず、触媒と、触媒塗料に用いる溶剤の少なくとも1つの成分である溶媒とを固形分濃度が高い状態で混練する。いわゆる「高固形分濃度混練（固練り）」といわれる工程であり、触媒塗料中における触媒の分散性を調整することができる。

**【0061】**

上記固練り工程に用いる混練機としては、例えば、プラネタリーミキサーなどを用いることができる。

**【0062】**

次に、上記溶剤の少なくとも1つの成分である溶媒を加えて希釈し、さらに混練する。その後、希釈と混練とを必要に応じて繰り返し、最終的に、必要な固形分濃度の触媒塗料とすればよい。結合剤、水素イオン伝導性を有する樹脂などは、上記固練り工程が終了した後であれば、必要な時に加えることができる。

**【0063】**

触媒として、貴金属を担持したカーボン粉末を用いる場合、水素イオン伝導性を有する樹脂を予めカーボン粉末に付着させておくこともできる。上記樹脂をカーボン粉末へ付着させる際には、例えば、ヘンシェルミキサーなどを用いればよい。

**【0064】**

なお、このとき用いる混練機としては、上記プラネタリーミキサーの他、スパイラルミキサー、アイリッヒミキサーなどを用いることができる。

**【0065】**

このとき、触媒と、上記溶剤の少なくとも1つの成分である溶媒とを、触媒の割合が20重量%以上の状態で混練する工程を含むことが好ましい。なかでも、上記固練り工程において、触媒の割合が20重量%以上の状態であることが好ましい。高固形分濃度で混練が行われるため、触媒塗料中における触媒の分散性が向上し、低せん断速度領域における触媒塗料の粘度を低減することができる。そのため、触媒塗料として（特に、高分子電解質層上に塗布される触媒塗料として）用いたときに、塗布後の触媒塗料層の流動性が大きくなり、触媒層形成時にお

ける亀裂の発生をより抑制することができる。

#### 【0066】

また、上記した、触媒の割合が20重量%以上の状態で混練する工程において、触媒と混練する溶媒が、上記溶剤の成分の中で上記触媒と最も親和性の高い溶媒であることが好ましい。ここで、「最も親和性が高い溶媒」とは、上記触媒を最もよく分散させる溶媒であることを意味している。

#### 【0067】

基材としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）、ポリカーボネート（PC）などからなる樹脂フィルムや、その表面を処理したものをを用いることができる。その他、ガス透過型集電体を用いてもよい。基材の厚さは、 $50\mu\text{m}$ ～ $150\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

#### 【0068】

塗布装置としては、例えば、ダイコーター、グラビアコーター、リバースロールコーターなどを用いることができる。塗布後の高分子電解質塗料層の厚さは、 $10\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ の範囲が、塗布後の触媒塗料層の厚さは、 $3\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

#### 【0069】

また、その他、塗布の方法としては、例えば、特許第2842347号公報や特許第3162026号公報などに開示された方法を適用することもできる。

#### 【0070】

図1に示す基材1上に積層された各塗料層は、乾燥装置54によって乾燥され、触媒層と高分子電解質層とが積層された構造を含むMEAとなる。このとき、乾燥の方式としては、熱風方式、遠赤外線方式などを用いることができる。乾燥温度は、各塗料に用いた溶媒成分によっても変化するが、 $60^{\circ}\text{C}$ ～ $80^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましい。

#### 【0071】

なお、必要に応じて、温度の異なる複数の乾燥装置を設定することも可能であるし、乾燥装置を省略することもできる。

#### 【0072】

図 3 は、本発明における M E A の製造方法によって作製された M E A の一例を示す模式図である。帯状の基材 1 上に、触媒層 2 2、高分子電解質層 3 2 および触媒層 4 2 が積層されている。なお、図 3 に示す例では、まだ、実際の電池に組み込む形状に加工されておらず、後に、基材の除去と形状加工とが必要である。ここで、触媒層 2 2 の幅  $W_1$ 、高分子電解質層 3 2 の幅  $W_2$  および触媒層 4 2 の幅  $W_3$  が、 $W_1 \leq W_2$  および  $W_3 \leq W_2$  の関係を満たすことが好ましい。各層の幅は、各塗料を塗布する際に調整することができる。

#### 【 0 0 7 3 】

また、例えば、触媒層 2 2 と触媒層 4 2 とを、互いの外縁がほぼ重なるように塗料を塗布すれば、後に、打ち抜きなどの形状加工を行った際に、その形状を触媒層の形状に合致させれば、高価な貴金属を含む触媒層のロスが極力防止でき、燃料電池の製造コストを低減することができる。

#### 【 0 0 7 4 】

図 4 に、図 3 に示す M E A の A - A 方向の断面図を示す。基材 1 の移送方向における触媒層 2 2 の長さ  $L_1$ 、基材 1 の移送方向における高分子電解質層 3 2 の長さ  $L_2$  および基材 1 の移送方向における触媒層 4 2 の長さ  $L_3$  が、 $L_1 \leq L_2$  および  $L_3 \leq L_2$  の関係を満たすことが好ましい。触媒層 2 2 と触媒層 4 2 とが、積層後に接触しにくくなり、得られる M E A のリーク不良などを抑制することができる。各層の長さは、各塗料を塗布する際に調整することができる。

#### 【 0 0 7 5 】

また、図 3 および図 4 に示すように、高分子電解質層 3 2 が触媒層 2 2 を包み込んでいることが好ましい。リーク不良のより抑制された M E A を得ることができる。この形状は、各塗料の塗布時間を調節することにより得ることができる。

#### 【 0 0 7 6 】

なお、図 3 に示す例では、高分子電解質層 3 2 は帯状に連続的に形成されているが、触媒層 2 2 や触媒層 4 2 と同様に、間欠的に形成することもできる。その際、実際の電池において発電可能な形状に各層を形成すればよい。また、各塗料の塗布時間を調節することで、予め電池に組み込まれる形状に M E A を形成することも可能であり、その場合、形状加工の工程を省略することができる。

## 【0077】

また、触媒層 22 と高分子電解質層 32 との層間、および／または、触媒層 42 と高分子電解質層 32 との層間に、塗料の組成変更などにより、中間層を形成してもよい。層間の接着性を高めることができ、MEA を構成する各層の境界面での接着強度がさらに大きくなり、より特性に優れた、信頼性の高いMEA を得ることができる。このような、特性に優れた、信頼性の高いMEA を電池に組み込んだ場合、電池の放電率や寿命特性がより向上した燃料電池を得ることができる。

## 【0078】

(実施の形態 2)

図 5 は、本発明におけるMEA の製造方法の一例を示す工程模式図である。図 5 に示す例では、帯状の基材 101 が連続して移送されており、基材 101 上に触媒塗料 102、高分子電解質塗料 103 および触媒塗料 104 が、順に、塗布されている。触媒塗料 102、高分子電解質塗料 103 および触媒塗料 104 の塗布は、それぞれ塗布装置 151、152 および 153 によって行われる。

## 【0079】

塗布された各塗料は、触媒塗料層 121、141 および高分子電解質塗料層 131 となり、乾燥装置 154 による乾燥後、基材 101 を除去すれば、触媒層 122、高分子電解質層 132、触媒層 142 が積層されたMEA を得ることができる。

## 【0080】

ここで、高分子電解質塗料 103 が、ゲル化剤を含んでいればよい。ゲル化剤を含むことにより、高分子電解質塗料層 131 の流動性を抑制することができ、触媒層 142 形成時の亀裂発生をより抑制することができる。

## 【0081】

ゲル化剤は、高分子電解質塗料の 33 重量%以下の割合が好ましい。この範囲では、高分子電解質層としての水素イオン伝導特性の劣化を抑制することができる。また、なかでも 5 重量%～33 重量%の範囲が好ましい。

## 【0082】

ゲル化剤としては、感温性ゲル化剤であることが好ましい。感温性ゲル化剤とは、特定の温度領域以上になるとゲル化剤として機能する材料のことである。そのため、乾燥が行われる温度領域においてゲル化剤として機能し始める感温性ゲル化剤を用いれば、高分子電解質塗料 1 0 3 の塗布時には塗料の流動性を保つことができ（即ち、塗布が容易である）、触媒層 4 2 に亀裂が発生すると考えられる加熱乾燥の際に高分子電解質塗料層 1 3 1 の流動性を抑制することができる。

#### 【 0 0 8 3 】

感温性ゲル化剤としては、例えば、スチレンーブタジエンゴム系のゲル化剤で、そのゲル化温度が 4 0 ℃ ～ 7 0 ℃ の範囲であるものなどを用いることができる。

#### 【 0 0 8 4 】

高分子電解質塗料がゲル化剤を含んでいる場合、塗布、乾燥後に得られる ME A の高分子電解質層は、多孔質の特徴を有している。その平均孔径は、高分子電解質塗料の材料、用いたゲル化剤などによって異なるが、例えば、0 . 1  $\mu$  m ～ 1 . 0  $\mu$  m 程度の範囲であり、独立孔であるためガスリークなどの発生は抑制することができる。

#### 【 0 0 8 5 】

なお、高分子電解質塗料 1 0 3 は、さらに上記した増粘剤を含むこともできる。この場合、高分子電解質塗料に対して、1 0 重量% 以下が好ましい。

#### 【 0 0 8 6 】

また、図 5 に示す例では、図 1 に示した例と同様、高分子電解質塗料層 1 3 1 の乾燥前に触媒塗料層 1 4 1 が塗布されているが、高分子電解質塗料にゲル化剤が含まれている場合、高分子電解質塗料層を乾燥させて高分子電解質層とした後に、触媒塗料を塗布することもできる。

#### 【 0 0 8 7 】

上述したように、従来、高分子電解質層（即ち、高分子電解質膜と同等）に触媒塗料を直接塗布した場合、高分子電解質膜の機械的強度が一般的に小さい点や、高分子電解質膜が触媒塗料に含まれる溶剤成分によって溶解したり、膨潤したりする点などが問題であった。

## 【0088】

しかし、高分子電解質塗料にゲル化剤が含まれていれば、乾燥後、高分子電解質層となった際に、強度を向上することができ、また触媒塗料に含まれる溶剤成分による溶解、膨潤などを抑制することができる。そのため、特性に優れた、信頼性の高いMEAを得ることができる。また、高分子電解質層を予め形成した上でその両面に触媒塗料を塗布するなど、MEAとしての特性、信頼性を保ったまま、MEAの製造方法のバリエーションを増やすことも可能である。

## 【0089】

なお、図5に示す例において、高分子電解質塗料103以外の、基材、触媒塗料、塗布装置、乾燥装置などについては、実施の形態1で用いたものと同様のものを用いることができる。

## 【0090】

(実施の形態3)

図6は、本発明における燃料電池単セルの構成例を示す模式図であり、図6に示す構成を有する単セルは、一般的な燃料電池の作製方法により得ることができる。

## 【0091】

例えば、上記実施の形態において得られたMEA231の両面に、ガス拡散層232および233を配置する。次に、MEA231上に、冷却水の侵入を防ぎ、また、反応ガスのリークを防ぐためのガスケットを配置し、冷却水および反応ガス用のマニホールド孔を形成する。その後、反応ガスの流路が面上に形成されたセパレータ234および235を、上記流路がガス拡散層232および233に面するように配置し、全体を接合して燃料電池単セルを得ることができる。セパレータ234および235のうち、一方がアノードセパレータ、他方がカソードセパレータとなる。また、上記のようにして得た単セルを複数積層すれば、燃料電池スタックを得ることができる。。

## 【0092】

ガス拡散層としては、導電性を有し、かつ、反応ガス透過性のあるものであればよい。例えば、カーボンペーパー、カーボンクロスなどを用いることができる。

。必要に応じて、ポリテトラフルオロエチレンなどにより撥水加工を行ってもよい。

#### 【0093】

ガスケットとしては、ゴム、シリコンなどを用いることができる。

#### 【0094】

セパレータとしては、導電性を有し、必要な機械的強度を有するものであればよい。例えば、フェノール樹脂を含浸させた黒鉛板、発泡グラファイト、表面を耐酸化処理した金属板などを用いることができる。

#### 【0095】

##### 【実施例】

以下、実施例により、本発明をより詳細に説明する。

#### 【0096】

##### （実施例1）

本実施例では、触媒塗料の溶剤として、表1に示す有機溶媒を含むサンプルを準備し（9種類）、それぞれMEAを作製してその特性を評価した。上記有機溶媒のうち、エタノールは従来用いられているものである。

#### 【0097】

白金を50重量%担持したカーボン粉末（田中貴金属工業（株）製 TEC10E50E）100gにイオン交換水233gを加え、容量20Lのプラネタリーミキサー型混練機（特殊機化（株）製 ハイビスミックス）を用いて、触媒塗料作製プロセスにおける最初の混練工程である固練りを行った。このときの固形分濃度は30重量%であり、プラネタリーブレードの回転速度を40rpmとして90分間処理を行った。

#### 【0098】

次に、表1に示す有機溶媒23gと1-プロパノール55gとを2回に等分して投入し、投入後の各回とも、プラネタリーブレードの回転速度を50rpmとして10分間処理を行った。2回目の投入により、固形分濃度は24.3重量%となる。

#### 【0099】



次に、高分子電解質分散液（パーフルオロエチレンスルホン酸の 23.5 重量%分散液）197 g を 4 回に等分して投入し、投入後の各回とも、プラネタリーブレードの回転速度を 50 r p m として 10 分間処理を行った。なお、高分子電解質分散液の分散媒は水／エタノール／1-プロパノールの混合溶媒であり、その重量混合比は、22 重量%／18 重量%／60 重量%であった。

#### 【0100】

次に、固形分濃度が 15 重量%になるまで、表 1 に示す有機溶媒 353 g を 3 回に等分して投入し、投入後の各回とも、プラネタリーブレードの回転速度を 50 r p m として 10 分間処理を行った。

#### 【0101】

その後、水 3 g および表 1 に示す有機溶媒 174 g を 2 回に等分して投入し、投入後の各回とも、プラネタリーブレードの回転速度を 50 r p m として 10 分間処理を行い、固形分濃度が 12 重量%であるカソード触媒塗料（溶剤中の上記有機溶媒の重量比が 60 重量%）を作製した。

#### 【0102】

また、有機溶媒として表 1 に示す有機溶媒の代わりにエタノールを、触媒として、ケッチェンブラック（45 重量%）上に白金を 30 重量%、ルテニウムを 15 重量%担持させたカーボン粉末を用い、上記と同様の手法を用いてアノード触媒塗料を作製した。

#### 【0103】

高分子電解質塗料として、上記した高分子電解質分散液（パーフルオロエチレンスルホン酸の 23.5 重量%分散液）と、上記のようにして準備したカソード触媒塗料およびアノード触媒塗料とを、ポリエチレンテレフタレートからなる表面に離型処理を施した基材（東洋メタライジング社製 セラピール SW 厚さ：50  $\mu$  m）上に、ダイコーターを用いて、基材側からアノード触媒塗料層（厚さ 15  $\mu$  m）、高分子電解質塗料層（厚さ 30  $\mu$  m）、カソード触媒塗料層（厚さ 20  $\mu$  m）の順に塗布を行った。各塗料層の塗布の間隔、即ち、いずれかの塗料層の塗布後、その塗料層上に次の塗料層が塗布されるまでの時間は、5 秒とした。

## 【0104】

その際、高分子電解質塗料層については、幅（図3における $W_2$ に相当）130 mmの連続塗工を行い、両触媒塗料層については、積層面方向から見て70 mm×70 mmの矩形形状に間欠塗工を行った。アノード触媒塗料層とカソード触媒塗料層とは、積層面方向から見て、互いにその外縁がほぼ重なるように塗布を行い、触媒塗料層の間欠塗工の間隔は65 mmとした。なお、塗工時における基材の走行速度は、1.5 m/分であった。

## 【0105】

その後、カウンターフロー熱風方式により2分間の乾燥を行い、基材上に積層された状態のMEAを得た。その際、塗布面温度が80℃、塗布面における熱風の風速が3.0 m/sとなるように設定した。

## 【0106】

上記のようにして得られたMEAの最上層であるカソード触媒層表面の亀裂発生について、二値化法による画像評価を実施し、亀裂部分の占有率の評価を行った。上記有機溶媒として、エタノールを用いたサンプルの値を100として、各サンプルにおける亀裂占有率の相対値を下記の表1に示す。

## 【0107】

上記のようにして得られたMEAを裁断後、100℃のイオン交換水中に1時間浸漬した後、80℃30分の熱風乾燥を行い、残留溶剤を除去した。こうして得られたMEAを用いて実際に発電を行い、その発電特性を評価した。

## 【0108】

最初に、基材上に積層された状態のMEAから、高分子電解質層のみが積層されている部分を裁断、除去し、その後基材を除去して、120 mm×120 mmのサイズのMEAサンプルを得た。

## 【0109】

一方、ガス拡散層を以下のように準備した。アセチレンブラックとポリテトラフルオロエチレンの水性ディスパージョンとを混合し、乾燥重量換算でポリテトラフルオロエチレン20重量%を含む撥水インクを調製した。この撥水インクをガス拡散層の骨材となるカーボンペーパーに塗布して含浸させ、熱風乾燥機を用

いて 3 0 0 ℃ にて熱処理を行い、撥水性を有するガス拡散層を形成した。

【 0 1 1 0 】

上記ガス拡散層を、上記 M E A の両触媒層表面と接するように貼り合わせて電極を作製し、上記電極の外周部にゴム製のガスケット板を接合し、冷却水と反応ガス流通用のマニホールド孔を形成した。

【 0 1 1 1 】

さらに、フェノール樹脂を含浸させた黒鉛板からなるセパレータ板（1枚には燃料ガスの流路を、もう1枚には酸化剤ガスの流路を形成したもの）を2枚準備し、上記セパレータと上記電極が接するように（燃料ガスの流路とアノード側電極、酸化剤ガスの流路とカソード側電極とが接するように）重ね合わせて接合し、図6に示した構成を有する単セルを作製した。

【 0 1 1 2 】

単セル作製後、燃料極に純水素ガスを、酸化極にエアをそれぞれ供給し、上記単セルの発電試験を行い、電流密度  $0.2 \text{ A/cm}^2$  における発電初期の初期放電電圧と、発電開始後 1 0 0 0 時間経過後の放電電圧とを測定した。その際、電池温度を 7 5 ℃、燃料ガス利用率  $U_f$  を 7 0 %、酸化剤ガス利用率  $U_o$  を 4 0 %、燃料ガスの露点を 7 0 ℃、酸化剤ガスの露点を 5 0 ℃とした。

【 0 1 1 3 】

上記単セルの発電試験の結果を表1に示す。なお、有機溶媒としてエタノールを用いた場合、カソード触媒層表面の亀裂が激しく、単セルを作製することが困難であった。そのため、発電試験の結果については、有機溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルを用いた場合の値（初期放電電圧 0. 7 4 V、1 0 0 0 時間経過後放電電圧 0. 7 2 V）を 1 0 0 とした場合の相対値で示す。

【 0 1 1 4 】

【表1】

溶媒名	沸点(°C)	飽和蒸気圧 at 20°C (mmHg)	触媒層 亀裂占有率 (%)	初期放電電圧 (相対値) (%)	5000時間後 放電電圧 (相対値) (%)
エタノール(従来例)	78	45	—	—	—
プロピレングリコール モノメチルエーテル	121	8	70	100	100
ジプロピレングリコール モノメチルエーテル	189	<0.1	60	103	101
トリプロピレングリコール モノメチルエーテル	243	0.02	10	110	109
プロピレングリコール —n—プロピルエーテル	150	1.5	50	104	105
ジプロピレングリコール —n—プロピルエーテル	212	0.08	10	110	111
プロピレングリコール —n—ブチルエーテル	170	0.85	10	109	110
ジプロピレングリコール —n—ブチルエーテル	229	0.04	10	111	109
プロピレングリコール ジアセテート	190	<0.1	75	98	97

【0115】

表1に示すように、触媒塗料の溶剤として、1気圧における沸点が120℃以上である有機溶媒を含む（本実施例では60重量%）溶剤を用いた場合、高分子電解質層上に積層されたカソード触媒層の亀裂占有率が低減していることがわかる。さらに、エタノールを用いた従来例では、単セルを作製することが困難であ

ったのに対し、特に問題なく発電することが可能であった。

【0116】

また、同様に、触媒塗料の溶剤として、20℃における飽和蒸気圧が1.06 kPa (8 mmHg) 以下である有機溶媒を含む（本実施例では60重量%）溶剤を用いた場合、高分子電解質層上に積層されたカソード触媒層の亀裂占有率が低減していることがわかる。

【0117】

なかでも、触媒塗料の溶剤が、20℃における飽和蒸気圧が0.20 kPa (1.5 mmHg) 以下である有機溶媒を含む（本実施例では60重量%）場合、上述の一般式（A）で示される有機溶媒を含む場合に、放電率や寿命などの電池特性が特に改善していることがわかる。

【0118】

（実施例2）

本実施例では、実施例1と同様の手法を用い、カソード触媒塗料中の上記有機溶媒の重量比率を変更するテストを行った。なお、上記有機溶媒には、プロピレングリコール-*n*-ブチルエーテルを用いた。

【0119】

まず、触媒塗料中の上記有機溶媒の重量比率が40重量%であるカソード触媒塗料を以下のようにして作製した。

【0120】

白金を50重量%担持したカーボン粉末（田中貴金属工業（株）製 TEC10E50E）100gにイオン交換水233gを加え、容量20Lのプラネタリーミキサー型混練機（特殊機化（株）製 ハイビスミックス）を用いて、触媒塗料作製プロセスにおける最初の混練工程である固練りを行った。このときの固形分濃度は30重量%であり、プラネタリーブレードの回転速度を40rpmとして90分間処理を行った。

【0121】

次に、プロピレングリコール-*n*-ブチルエーテル23gと1-プロパノール55gとを2回に等分して投入し、投入後の各回とも、プラネタリーブレードの

回転速度を 5 0 r p m として 1 0 分間混練処理を行った。

【0 1 2 2】

次に、高分子電解質分散液（パーフルオロエチレンスルホン酸の 2 3 . 5 重量 % 分散液） 1 9 7 g を 4 回に等分して投入し、投入後の各回とも、プラネタリーブレードの回転速度を 5 0 r p m として 1 0 分間混練処理を行った。なお、高分子電解質分散液の分散媒は水 / エタノール / 1 - プロパノールの混合溶媒であり、その重量混合比は、2 2 重量 % / 1 8 重量 % / 6 0 重量 % であった。

【0 1 2 3】

次に、プロピレングリコール - n - ブチルエーテル 2 3 5 g を 2 回に等分して投入し、投入後の各回とも、プラネタリーブレードの回転速度を 5 0 r p m として 1 0 分間混練処理を行った。さらにプロピレングリコール - n - ブチルエーテルを 8 9 g 投入し、プラネタリーブレードの回転速度を 5 0 r p m として 1 0 分間混練処理を行った。

【0 1 2 4】

その後、水 2 2 1 g およびプロピレングリコール - n - ブチルエーテル 9 3 g を 2 回に等分して投入し、投入後の各回とも、プラネタリーブレードの回転速度を 5 0 r p m として 1 0 分間混練処理を行い、固形分濃度が 1 2 重量 % であるカソード触媒塗料（溶剤中のプロピレングリコール - n - ブチルエーテルの重量比が 4 0 重量 % ）を作製した。

【0 1 2 5】

次に、触媒塗料中の上記有機溶媒の重量比率が 3 0 重量 % であるカソード触媒塗料を以下のようにして作製した。

【0 1 2 6】

高分子電解質分散液の投入、プラネタリーブレードによる混練処理までは上記と同様の手順で行った後、プロピレングリコール - n - ブチルエーテルを 1 1 8 g 投入し、プラネタリーブレードの回転速度を 5 0 r p m として 1 0 分間混練処理を行った。

【0 1 2 7】

その後、さらにプロピレングリコール - n - ブチルエーテルを 1 0 7 g 投入し

、プラネタリーブレードの回転速度を 50 r p m として 10 分間混練処理を行った。続けて、水 312 g、プロピレングリコール-*n*-ブチルエーテル 84 g を 2 回に等分して投入し、投入後の各回とも、プラネタリーブレードの回転速度を 50 r p m として 10 分間混練処理を行い、固形分濃度が 12 重量%であるカソード触媒塗料（溶剤中のプロピレングリコール-*n*-ブチルエーテルの重量比が 30 重量%）を作製した。

#### 【0128】

上記のように作製したカソード触媒塗料を用い、実施例 1 と同様に、M E A を作製する際にカソード触媒層に発生した亀裂占有率と、得られた M E A を用いて単セルを作製した場合の電池特性の評価を行った。実施例 1 における結果（溶剤中のプロピレングリコール-*n*-ブチルエーテルの重量比が 60 重量%）も含め、上記特性評価結果を表 2 に示す。

#### 【0129】

【表 2】

有機溶媒 の比率(%)	触媒層 亀裂占有率 (%)	初期放電電圧 (相対値) (%)	5000時間後 放電電圧 (相対値) (%)
60	10	109	110
40	50	105	105
30	80	98	97

#### 【0130】

表 2 に示すように、触媒塗料の溶剤として、20℃における蒸気圧が 1.06 k P a （8mmH g）以下である有機溶剤（プロピレングリコール-*n*-ブチルエーテル）を 40 重量%以上含む溶剤を用いた場合に、高分子電解質層上に積層されたカソード触媒層の亀裂占有率が低減し、電池特性が向上していることがわかる。

#### 【0131】

（実施例 3）

実施例 2 における、触媒塗料の溶剤としてプロピレングリコール-*n*-ブチルエーテルを 40 重量%含む溶剤を用いたカソード触媒塗料について、触媒塗料作製プロセスにおける最初の混練工程である固練りの際に、固形分濃度を 20 重量%および 17 重量%とした触媒塗料を作製し、実施例 1 と同様の評価を行った。

#### 【0132】

固形分濃度が 20 重量%であるカソード触媒塗料は、固練りの際に、白金を 50 重量%担持したカーボン粉末（田中貴金属工業（株）製 TEC10E50E）100 g に、イオン交換水 400 g を加えることで作製した。その他の工程は、実施例 2 における溶剤中のプロピレングリコール-*n*-ブチルエーテルの重量比が 40 重量%であるカソード触媒塗料作製の方法と同じである。ただし、実施例 2 に示した方法のうち、最後の投入を、「水 312 g およびプロピレングリコール-*n*-ブチルエーテル 84 g を 2 回に等分して投入」の代わりに、「水 54 g およびプロピレングリコール-*n*-ブチルエーテル 93 g を 2 回に等分して投入」に変更した。

#### 【0133】

また、固形分濃度が 17 重量%であるカソード触媒塗料は、同様に、固練りの際に、白金を 50 重量%担持したカーボン粉末（田中貴金属工業（株）製 TEC10E50E）100 g に、イオン交換水 488 g を加えることにより作製した。ここでも、実施例 2 に示した方法のうち、最後の投入を、「水 312 g およびプロピレングリコール-*n*-ブチルエーテル 84 g を 2 回に等分して投入」の代わりに、「プロピレングリコール-*n*-ブチルエーテル 59 g を 2 回に等分して投入」に変更した。

#### 【0134】

上記のように作製したカソード触媒塗料を用いて、実施例 1 と同様に、MEA を作製する際にカソード触媒層に発生した亀裂占有率と、得られた MEA を用いて単セルを作製した場合の電池特性の評価を行った。実施例 2 における結果（固練りの際の固形分濃度が 30 重量%）も含め、上記特性評価結果を表 3 に示す。

#### 【0135】

また、上記のように作製したカソード触媒塗料それぞれに対して、せん断粘度



を測定し、本実施例で用いる高分子電解質塗料（パーフルオロエチレンスルホン酸の 23.5 重量%分散液）のせん断粘度との比を求めた。せん断粘度は、温度 25℃、せん断速度  $1 \text{ s}^{-1}$  において、コーンプレート型粘度計（レオメトリックサイエンティフィック社製 RFSII）により測定した。上記高分子電解質塗料のせん断粘度は、 $0.7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  であった。

【0136】

上記せん断粘度比は、カソード触媒塗料のせん断粘度測定値と、高分子電解質塗料のせん断粘度測定値とを比較し、大きい方の値を小さい方の値で除した数値（以下、B 値）で表現する。なお、本実施例においては、すべて、カソード触媒塗料のせん断粘度の方が大きい値となった。

【0137】

上記のように求めた、各カソード触媒塗料の B 値を、併せて表 3 に示す。

【0138】

【表 3】

固形分濃度 (%)	B 値	触媒層 亀裂占有率 (%)	初期放電電圧 (相対値) (%)	5000 時間後 放電電圧 (相対値) (%)
30	21	50	105	105
20	25	52	106	106
17	40	65	100	100

【0139】

表 3 に示すように、固練りを固形分濃度 20 重量%以上で行ったカソード触媒塗料を用いた MEA の方が、カソード触媒層における亀裂の発生がより抑制され、電池特性もより向上していることがわかる。また、固練り時の固形分濃度が大きいほど、触媒の分散性が向上し、低せん断速度における触媒塗料の粘度が低減すると考えられ、高分子電解質塗料との粘度比が小さくなっている。表 3 に示すように、触媒塗料と高分子電解質塗料との粘度比を示す B 値が 25 以下の場合に、カソード触媒層における亀裂の発生が抑制され、電池特性が向上している。

## 【0140】

## (実施例4)

本実施例では、上記B値のさらなる検討を行うため、高分子電解質塗料に増粘剤を添加することで高分子電解質塗料の粘度を変化させるテストを行った。

## 【0141】

増粘剤として、重合度2000のポリビニルアルコールを5重量%または7重量%、もしくは、重合度200のポリビニルアルコールを10重量%または13重量%含む4種類の高分子電解質塗料を準備した。高分子電解質塗料のベースは、上記の実施例でも用いたパーフルオロエチレンスルホン酸の23.5重量%分散液である。なお、用いたポリビニルアルコールのけん化度は、いずれも98.0mol%～99.0mol%の範囲である。

## 【0142】

カソード触媒塗料には、実施例1で用いた、溶剤としてプロピレングリコールn-ブチルエーテルを40重量%含む触媒塗料を用い、実施例3と同様にして、MEA作製の際のカソード触媒層亀裂占有率、単セルに組み込んだ場合の電池特性、および、B値について特性を評価した。その結果を、増粘剤を含有しない場合と併せて、表4に示す。なお、表4のB値に示す符号の「+」は、カソード触媒塗料のせん断粘度が、高分子電解質塗料のせん断粘度より大きいことを示し、「-」は、カソード触媒塗料のせん断粘度が、高分子電解質塗料のせん断粘度より小さいことを示す。

## 【0143】

【表 4】

増粘剤 重合度	増粘剤 含有比率 (%)	B 値	触媒層 亀裂占有率 (%)	初期放電電圧 (相対値) (%)	5000時間後 放電電圧 (相対値) (%)
2000	10	1.2+	10	110	110
2000	13	1.2-	8	110	111
200	33	0.9-	8	105	105
200	35	1.2-	7	90	92
—	0	21+	50	105	105

【 0 1 4 4】

表 4 に示すように、高分子電解質塗料が増粘剤を含むことにより、低せん断速度領域における高分子電解質塗料の粘度が上昇し、同様の領域におけるカソード触媒塗料の粘度との差が小さくなっていることがわかる。このとき、カソード触媒層の亀裂占有率が大幅に減少した（即ち、亀裂の発生が大幅に抑制された）M E A が得られていることがわかる。

【 0 1 4 5】

また、B 値をみてみると、相対的に下層となる高分子電解質塗料の粘度が大きい方が、カソード触媒層の亀裂発生抑制の効果が大きいことが分かる。

【 0 1 4 6】

また、電池特性に関しては、増粘剤の含有率が 3 3 重量%以下とした場合、増粘剤を添加しない場合以上の特性が得られることが分かる。添加する増粘剤の量を増すと、カソード触媒層における亀裂発生が抑制されることにより電池特性向上の効果が働くが、同時に、高分子電解質層内に水素イオン伝導性を有しない増粘剤成分が増え、電池特性を低減させる効果が働くと推定される。

【 0 1 4 7】

（実施例 5）

本実施例では、高分子電解質塗料にゲル化剤を添加した場合のテストを行った

。

## 【0148】

ゲル化剤として、感温性ゲル化剤である、感温ゲル化性ラテックス（三洋化成工業製）を用いた。この材料を加熱していくと、温度55℃～75℃の範囲で液状からゲル状へと変化する。本実施例では、感温ゲル化性ラテックスの不揮発成分を5重量%、7重量%、30重量%、33重量%含む高分子電解質塗料について検討を行った。なお、ベースの高分子電解質塗料には、上記実施例で用いたパーフルオロエチレンスルホン酸の24%分散液を用いた。

## 【0149】

カソード触媒塗料には、実施例1で用いた、溶剤としてプロピレングリコールn-ブチルエーテルを40重量%含む触媒塗料を用い、実施例1と同様にして、MEA作製の際のカソード触媒層亀裂占有率、単セルに組み込んだ場合の電池特性を評価した。その結果を、ゲル化剤を含有しない場合と併せて、表5に示す。

## 【0150】

【表5】

感温性ゲル化剤含有比率 (wt%)	触媒層 亀裂占有率 (%)	初期放電電圧 (相対値) (%)	5000時間後 放電電圧 (相対値) (%)
0	50	105	105
5	11	111	110
7	9	110	110
33	8	105	105
35	7	90	92

## 【0151】

表5に示すように、高分子電解質塗料がゲル化剤を含むことにより、カソード触媒層の亀裂占有率が大幅に減少したMEAが得られていることがわかる。これは、カソード触媒塗料の溶剤が蒸発する前に高分子電解質塗料がゲル化するため、高分子電解質塗料層の収縮移動が抑制され、結果として、カソード触媒層での亀裂の発生が抑制されるためと考えられる。

## 【0152】

また、ゲル化剤の含有率が33重量%以下の場合に、電池特性がより向上していることが分かる。実施例4における増粘剤と同様、添加するゲル化剤の量を増すと、カソード触媒層における亀裂発生が抑制されることにより電池特性向上の効果が働くが、同時に、高分子電解質層内に水素イオン伝導性を有しないゲル化剤成分が増えるため、ゲル化剤の含有率は、33重量%以下が好ましいといえる。

## 【0153】

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、触媒層における亀裂や、触媒層と高分子電解質層間の分離などの構造的な欠陥が少ない、発電特性の安定した燃料電池用膜電極接合体を得るための製造方法を提供することができる。また、上記製造方法により作製した燃料電池用膜電極接合体を用いることで、電池特性に優れた燃料電池を得ることができる。また、上記電池特性に優れた燃料電池を実現する高分子電解質塗料を得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明における膜電極接合体の製造方法の例を示す模式図。

【図2】 本発明における膜電極接合体の製造方法に用いられる塗布装置の例を示す模式図。

【図3】 本発明における膜電極接合体の構成例を示す模式図。

【図4】 本発明における膜電極接合体の構成例を示す断面図。

【図5】 本発明における膜電極接合体の製造方法の例を示す模式図。

【図6】 本発明における燃料電池の構成例を示す模式図。

## 【符号の説明】

- 1、101 基材
- 2、4、102、104 触媒塗料
- 3、103 高分子電解質塗料
- 21、41、121、141 触媒塗料層
- 31、131 高分子電解質塗料層

2 2、4 2、1 2 2、1 4 2 触媒層

3 2、1 3 2 高分子電解質層

5 1、5 2、5 3、5 5、1 5 1、1 5 2、1 5 3 塗布装置

5 4、1 5 4 乾燥装置

2 3 1 膜電極接合体

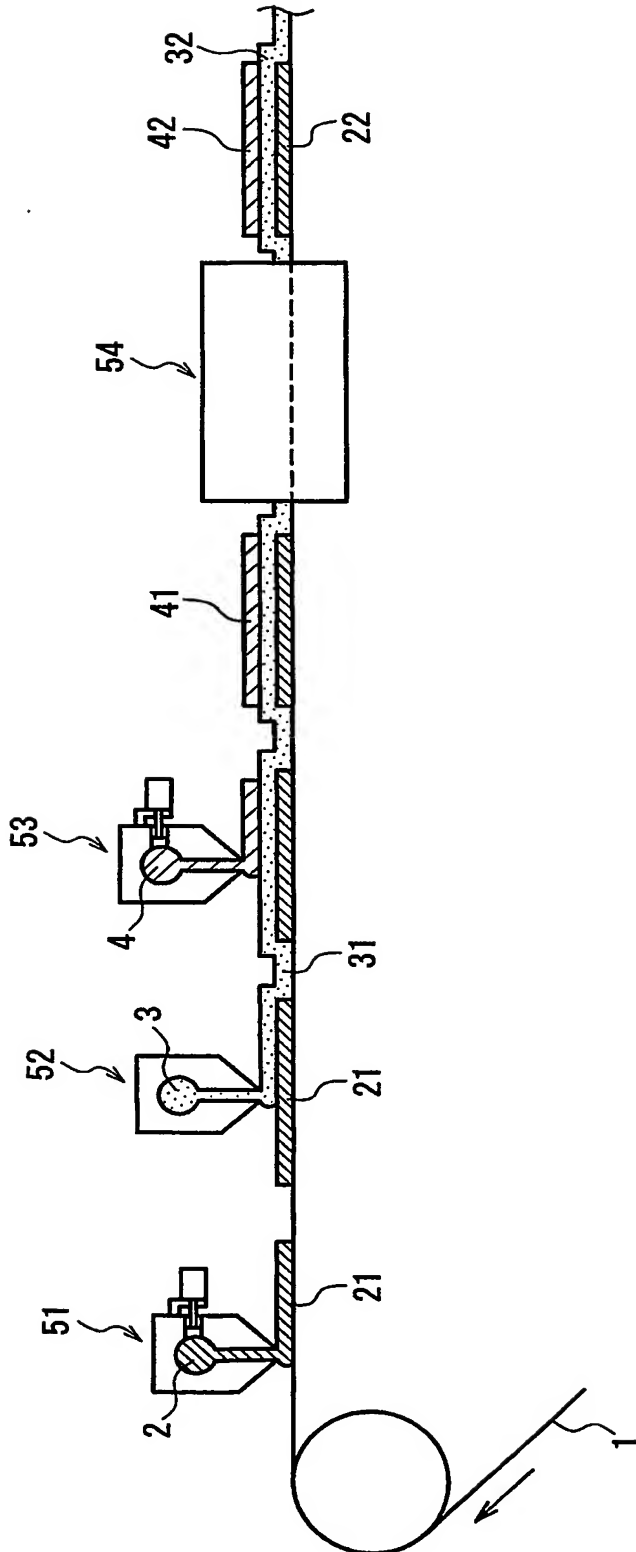
2 3 2、2 3 3 ガス拡散層

2 3 4、2 3 5 セパレータ

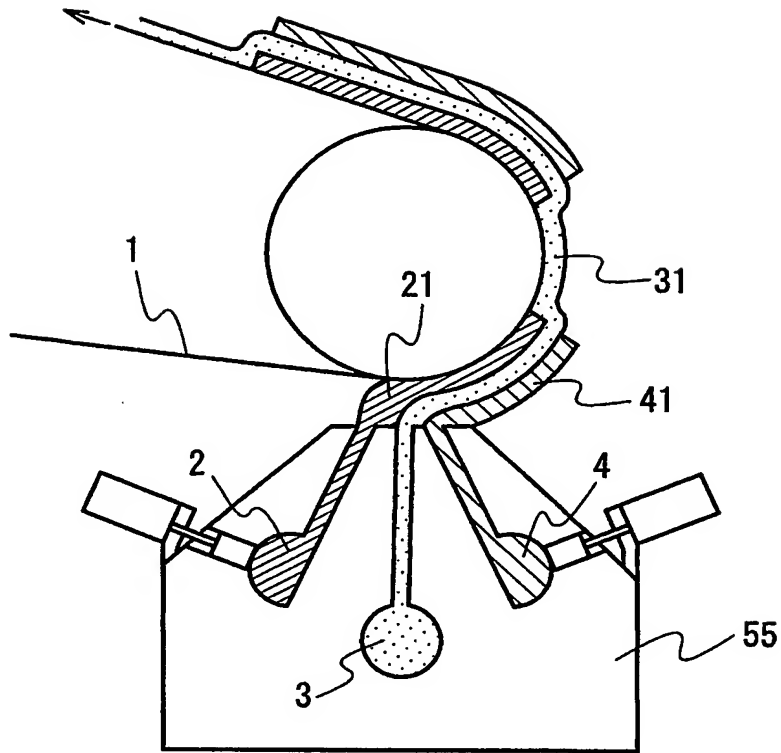
【書類名】

図面

【図 1】

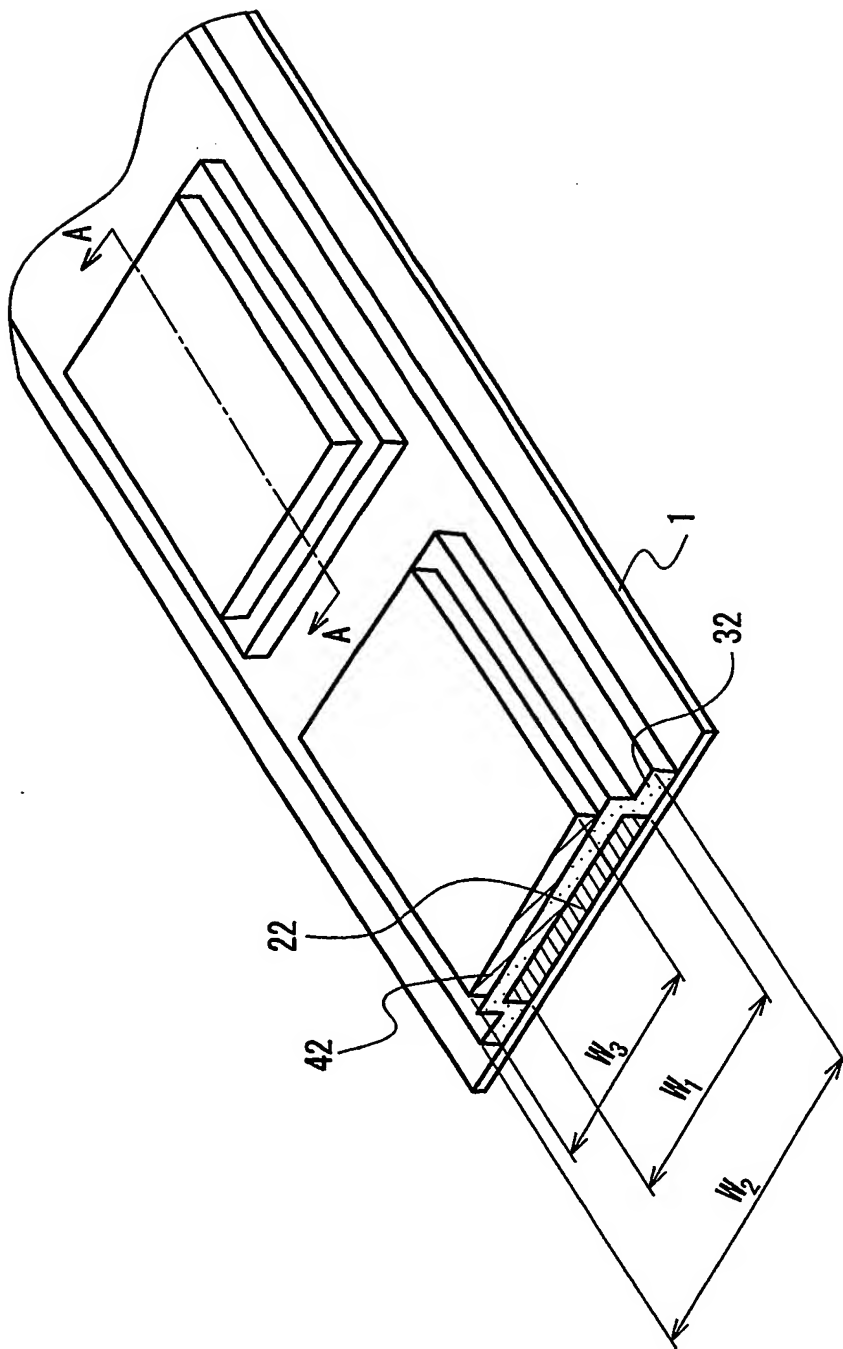


【図 2】

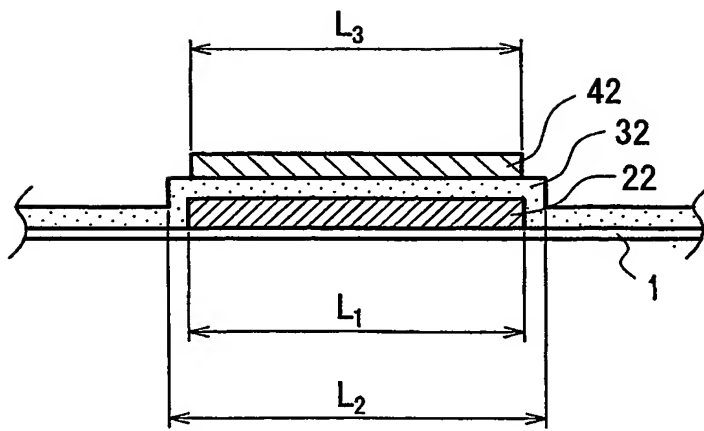




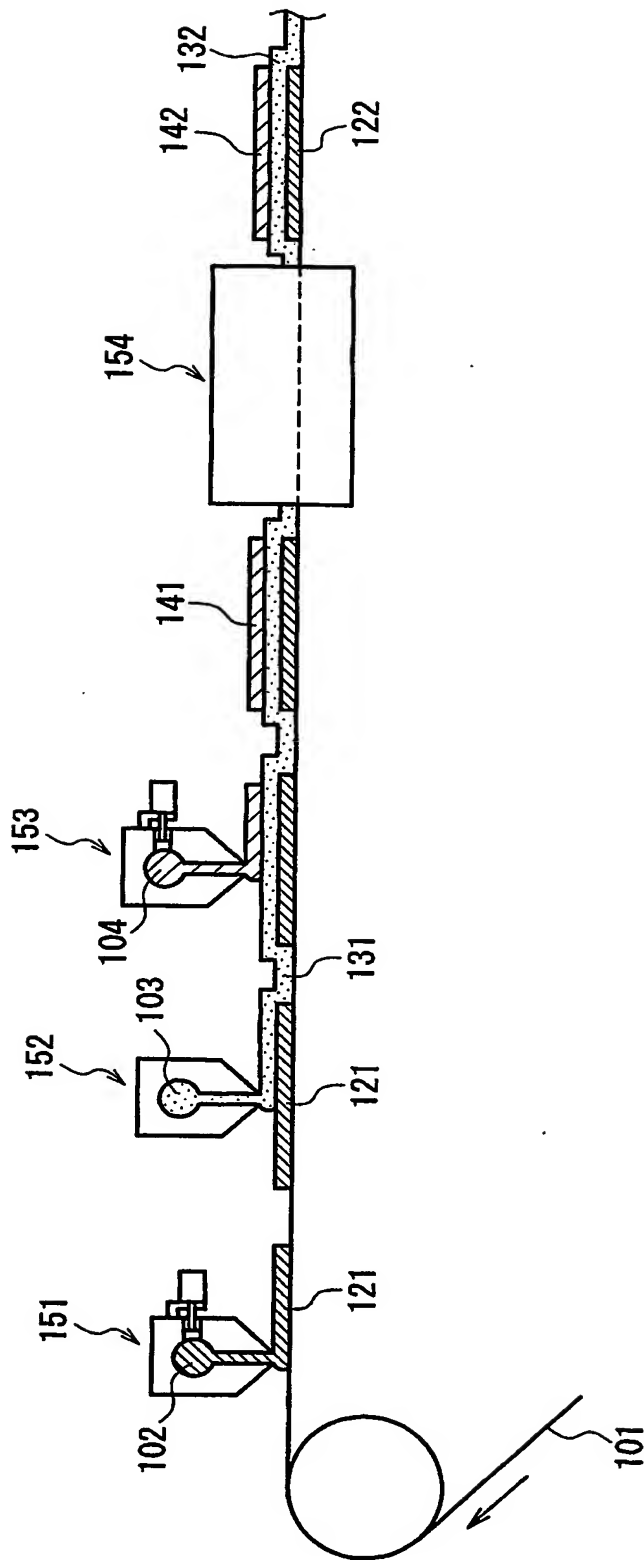
【図 3】



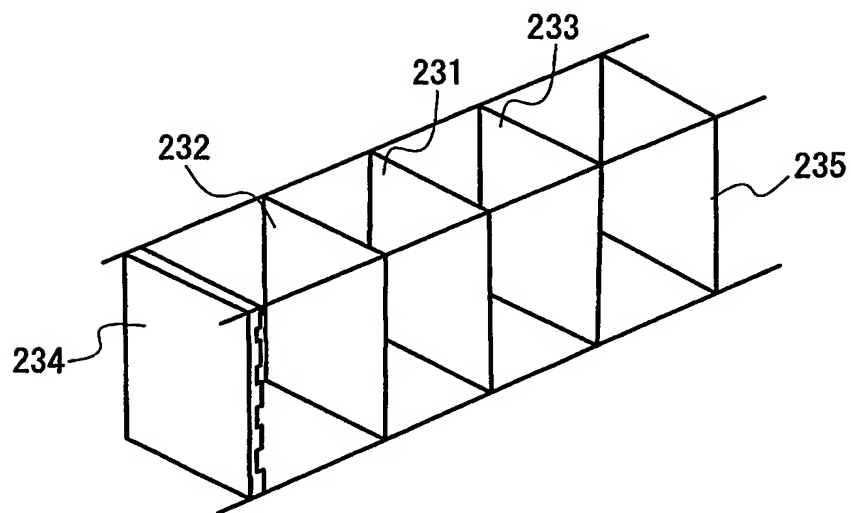
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 特性に優れ、信頼性の高い燃料電池用膜電極接合体の製造方法を提供する。また、電池特性に優れる燃料電池と、上記電池特性に優れる燃料電池を実現する高分子電解質塗料を提供する。

【解決手段】 第1の触媒と水素イオン伝導性を有する樹脂とを含む第1の塗料を基材上に塗布して第1の層を形成する第1の工程と、水素イオン伝導性を有する樹脂を含む第2の塗料を前記第1の層上に塗布して第2の層を形成する第2の工程と、前記第2の層の乾燥前に、第2の触媒と水素イオン伝導性を有する樹脂と溶剤とを含む第3の塗料を前記第2の層上に塗布して第3の層を形成し、第1の層と第2の層と第3の層とを含む積層体を作製する第3の工程とを含み、高分子電解質塗料層上に塗布される触媒塗料の溶剤として、1気圧下における沸点が120℃以上である有機溶媒を40wt%以上の割合で含む溶剤を用いる。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 2 - 2 4 9 6 4 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 2 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[ 変更理由 ]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社